

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA COM PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS

E. N. S. Muccillo, S. K. Tadokoro

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

C. P. 11049 - Pinheiros - 05422-970 - S. Paulo, S.P.

e-mail: enavarro@usp.br

RESUMO

Soluções sólidas de zircônia-13% mol magnésia com partículas nanométricas foram preparadas por via química. O principal objetivo deste trabalho é otimizar o processamento destas cerâmicas a fim de obter propriedades elétricas e microestruturais também otimizadas. Diversas técnicas foram utilizadas na caracterização dos pós e das cerâmicas sinterizadas. Os principais resultados mostram uma melhoria significativa na densificação das cerâmicas pela redução na porosidade residual. A resistividade elétrica, medida pela técnica de espectroscopia de impedância, exibe um componente intergranular desprezível. Este resultado sugere que as cerâmicas sinterizadas apresentam elevado grau de pureza e, por isso, os contornos de grão não oferecem resistência significativa à migração dos portadores de carga.

Palavras-chave: espectroscopia de impedância, zircônia, processamento.

INTRODUÇÃO

As soluções sólidas à base de zircônia já foram preparadas por diversas técnicas. Comercialmente a mais utilizada é a da coprecipitação dos hidróxidos.

Os materiais sintetizados por esta técnica de solução são constituídos por partículas nanométricas e aglomeradas. Os efeitos produzidos pela presença de aglomerados na sinterização de materiais cerâmicos têm sido muito estudados. Sabe-se que durante a sinterização há retração preferencial facilitando a formação de poros relativamente grandes, ocorre também redução na taxa de densificação e

conseqüentes aumento no tamanho de grãos e limitação da densidade sinterizada.

Recentemente ^(1, 2) foi sugerida a introdução da destilação azeotrópica como alternativa para a eliminação da totalidade da água presente no precipitado. A introdução desta etapa no processamento permite eliminar os efeitos indesejáveis que ocorrem durante a sinterização resultando em cerâmicas sinterizadas contendo grãos de tamanhos nanométricos (< 100 nm).

Medidas de resistividade elétrica no sistema zircônia-magnésia são poucas, comparativamente a outras soluções sólidas à base de zircônia. Uma das razões para isto se deve ao fato da complexidade da resposta elétrica na faixa de composição que inclui diferentes polimorfos (cúbico, tetragonal e monoclinico) além de outras fases (por exemplo, poros, fases secundárias segregadas e interfaces). Em medidas dc, a resistividade total do eletrólito, também chamada resistividade dc, inclui todos estes fenômenos, ou seja, a resposta elétrica dc representa a soma da resposta de fases condutoras, resistivas ou isolantes e bloqueantes. A técnica de medida da resistividade elétrica por espectroscopia de impedância permite obter uma resposta elétrica em função da freqüência e, com isto, fornece uma separação dos fenômenos que ocorrem em diferentes tempos de relaxação. O aspecto mais relevante é que esta técnica de medida, ao realizar uma separação dos fenômenos elétricos, permite fazer uma correlação da resposta elétrica com a microestrutura. Neste contexto a principal limitação desta técnica de medidas é a sua resolução em freqüência. Experimentalmente foi demonstrado ⁽³⁾ que os diagramas de impedância fornecem respostas isoladas e analisáveis desde que a razão entre as freqüências de relaxação dos fenômenos envolvidos seja superior a 1000. Para uma razão igual a 100 há possibilidades de se fazer uma resolução ainda confiável mas, no caso desta razão ser da ordem de 10 qualquer resolução envolvendo separação é questionável. Na zircônia-magnésia foi mostrado que uma separação perfeita da resposta elétrica foi feita para amostras completamente estabilizadas na fase cúbica ⁽⁴⁾, onde dois semicírculos são identificáveis na faixa de freqüências entre 5 Hz e 13 MHz. Estes semicírculos se devem aos efeitos resistivos e capacitivos dos grãos que compõem a matriz condutora (alta freqüência) e ao bloqueio dos portadores de carga (vacâncias de oxigênio) nos contornos de grão (baixa freqüência). Na região de composição onde a solução sólida é parcialmente estabilizada foram observados três semicírculos parcialmente superpostos nos diagramas de impedância ⁽⁵⁾. O semicírculo extra, localizado em

freqüência entre aqueles mencionados acima, foi atribuído ao bloqueio exercido pela fase monoclinica ao transporte dos portadores de carga. As razões entre as freqüências de relaxação são de ~35 e ~40, neste caso. A análise destes diagramas é complexa. De acordo com o diagrama de fases deste sistema ⁽⁶⁾, é possível evitar a formação da fase monoclinica em composições utilizadas como sensores de oxigênio. Para isto, é necessário realizar o tratamento térmico de sinterização em temperaturas superiores a 1700 °C.

A composição eutetóide é 13,5% em mol de MgO ⁽⁷⁾. Para esta concentração de magnésia o tamanho de grão exerce efeito marcante nos diagramas de impedância tanto na resistividade dos grãos (ou intragranular) quanto no bloqueio na região dos contornos de grão (ou intergranular) ⁽⁸⁾.

O principal objetivo deste trabalho foi otimizar o processamento de soluções sólidas de zircônia-magnésia visando obter uma microestrutura compatível com uma resposta elétrica também otimizada. Levando em conta a dificuldade em realizar tratamentos térmicos em temperaturas elevadas (acima de 1700 °C) e a complexidade da resposta elétrica na região parcialmente estabilizada, optou-se pela concentração de 13% em mol de magnésia, onde o efeito do tamanho dos grãos na resistividade da matriz condutora e da pureza do material podem ser facilmente estudados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizados os seguintes precursores: $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ (> 98% Vetec e BDH), $ZrO_2 \cdot n H_2O$ (> 99%, IPEN) e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (> 99% Vetec). Todos os demais reagentes utilizados são de grau analítico.

Após a determinação do teor de água (valor de n do precursor preparado no IPEN) por gravimetria, este foi transformado em oxiclreto por cloração.

Para fins comparativos foram preparadas soluções sólidas, com a mesma concentração nominal de MgO por mistura de pós na forma de óxidos. Os materiais utilizados foram: o óxido hidratado de zircônio após calcinação a 800 °C/ 1 h e MgO (P. A., Merck).

Síntese e processamento

Diversas variáveis envolvidas na síntese pela técnica da coprecipitação foram fixadas com base em resultados anteriores ⁽⁹⁾. Foram feitos testes de lavagem do precipitado com isopropanol, que é conhecido como “scavenger” para radicais OH. Para a etapa de destilação azeotrópica foi utilizada uma montagem semelhante à de outros pesquisadores ^(1, 2) que permite ter controle da temperatura durante todo o processo.

Corpos de prova cilíndricos foram preparados por compactação uniaxial e isostática à frio. A sinterização foi feita ao ar na mesma temperatura utilizada para a sinterização de amostras preparadas por mistura de pós, ou seja, a 1600 °C/ 2 h.

Técnicas de análise

Diversas técnicas foram utilizadas para a caracterização dos pós e das cerâmicas sinterizadas.

As análises térmica diferencial e termogravimétrica (STA 409, Netzsch) foram utilizadas para a determinação das melhores condições a serem empregadas na calcinação dos géis secos. As principais condições destes ensaios foram: aquecimento de 10 °C/min até ~1000 °C e resfriamento de 15 °C/ min. Para a análise térmica diferencial foi utilizada alumina como padrão.

A distribuição de tamanho de partículas foi determinada por sedimentação usando raios X (Sedigraph 5100, Micromeritics).

Os teores de impurezas metálicas foram determinados por espectrografia de emissão.

A retração dos corpos consolidados por compactação foi estudada por dilatometria (DIL 402 E/7, Netzsch), com taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 8 °C/min e 15 °C/min, respectivamente. Estes valores são os mesmos que os utilizados durante a sinterização.

Difratometria de raios X foi feita utilizando a radiação Cu K α (X'Pert MPD, Philips e D8 Advance, Bruker AXS).

A determinação da densidade aparente foi feita pelo método hidrostático.

Medidas de resistividade elétrica por espectroscopia de impedância foram feitas com analisador HP 4192A LF entre 5 Hz e 13 MHz ao ar com amplitude de sinal igual a

50 mV. Eletrodos de prata (A200, Degussa) foram aplicados por pintura seguido de cura da resina a 500 °C. A análise dos diagramas foi feita por programas computacionais que permitem a obtenção dos parâmetros: resistência, capacitância, frequência de relaxação e ângulo de descentralização para os semicírculos identificáveis na faixa de frequência útil do dispositivo de medidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são mostradas as curva TG e ATD do gel após a secagem. A curva TG mostra uma perda de massa total de ~21% sendo que a partir de 600 °C a perda de massa é desprezível. A curva ATD evidencia basicamente dois eventos térmicos: o primeiro ocorrendo até ~250 °C se deve à perda de resíduos orgânicos (processo endotérmico); o segundo é devido à cristalização (processo exotérmico) e ocorre a ~580 °C para todas as amostras estudadas, independentemente das condições de preparação. Como esperado, a cristalização depende somente do tipo e do teor do estabilizante. Por isso, foi escolhida a temperatura de 600 °C para a calcinação dos géis.

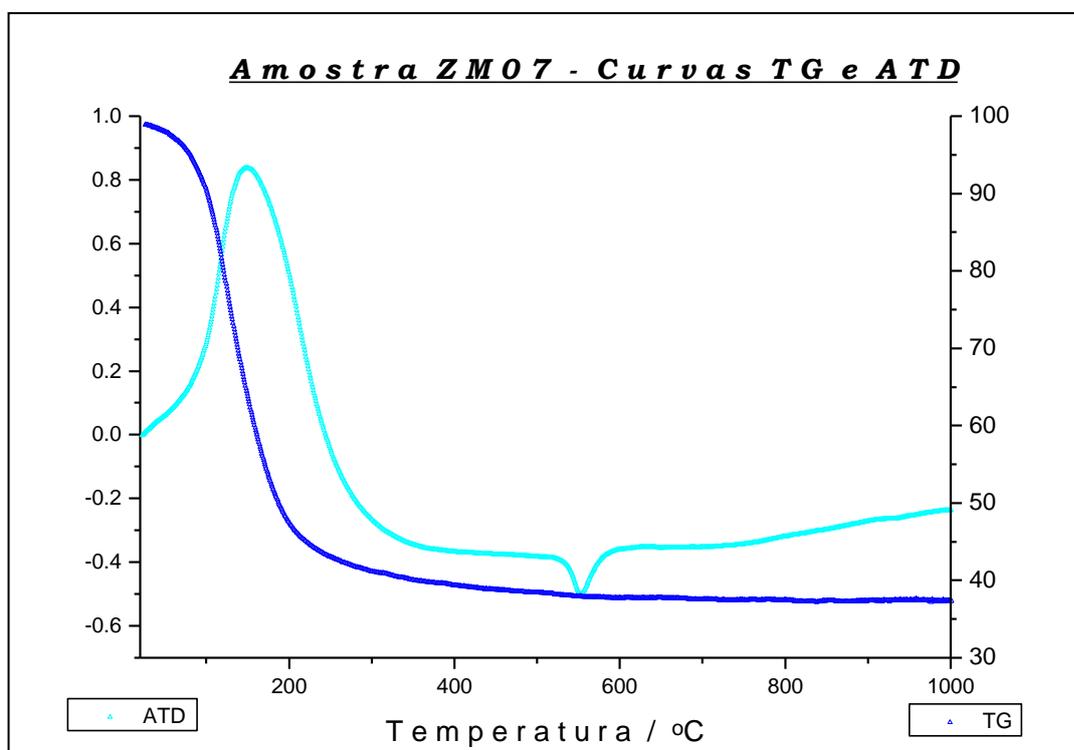


Figura 1: Curvas TG e ATD típicas da zircônia-13% mol MgO.

Os resultados das análises de impurezas metálicas dos materiais precursores confirmaram as especificações dos fabricantes. Na Tabela I é mostrado o resultado de análise espectrográfica semiquantitativa da solução sólida após a calcinação. Este resultado mostra que as principais impurezas detetadas são aquelas também encontradas nos materiais precursores.

As curvas de distribuição de tamanho de partículas foram obtidas após calcinação.

A figura 2 mostra curvas de distribuição típicas de materiais finos cuja dispersão ainda contém aglomerados.

Tabela I: Teores de impurezas metálicas determinados para a solução sólida de zircônia-magnésia.

ELEMENTO	TEOR (%)	ELEMENTO	TEOR(%)
B	0,006	Pb	< 0,0045
P	< 0,15	Sn	< 0,003
Fe	< 0,0075	Bi	< 0,0015
Cr	< 0,0045	V	< 0,003
Ni	< 0,0045	Cu	< 0,0015
Zn	< 0,15	Ba	< 0,015
Si	0,4	Co	< 0,0045
Al	0,02	Ca	0,05
Mn	< 0,0015	Sb	< 0,0045
Mg	> 3		

Assim sendo, o valor medido a 50% da distribuição em massa refere-se de forma mais adequada ao tamanho médio de aglomerados do que de partículas.

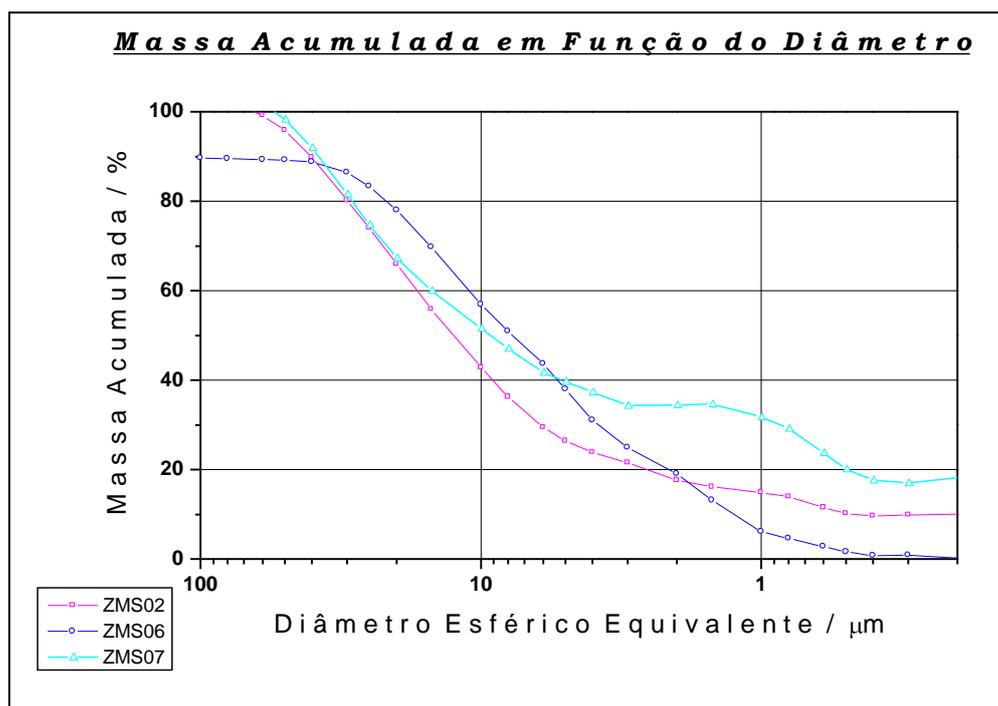


Figura 2: Curvas de distribuição granulométrica obtidas por sedimentação.

A figura 3 mostra a curva de retração de uma amostra preparada por coprecipitação sem destilação azeotrópica e sem a lavagem com álcool isopropílico (ZM02). A retração do compacto ocorre em duas etapas. A primeira inicia-se em $\sim 750^\circ\text{C}$ estendendo-se até $\sim 1030^\circ\text{C}$. A segunda de $\sim 1030^\circ\text{C}$ até $\sim 1280^\circ\text{C}$. Na primeira etapa a taxa de densificação é mais acentuada. Resultados similares já foram obtidos para outros materiais cerâmicos ⁽¹⁰⁾. Nesses casos, estas duas etapas de densificação foram atribuídas à eliminação de porosidade intraaglomerados (ocorrendo em menor temperatura) e interaglomerados (maior temperatura). Desta forma, é a presença de poros e "voids" interaglomerados que retarda a densificação favorecendo o crescimento de grãos.

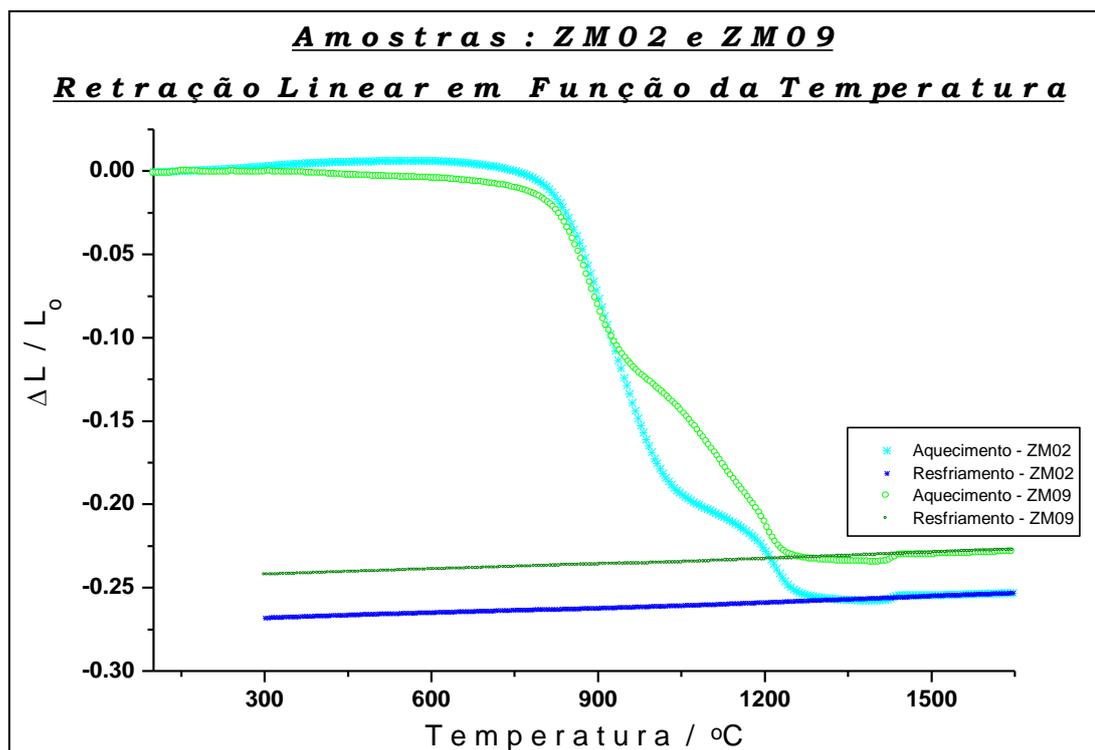


Figura 3: Curvas de retração para amostras preparadas sem (ZM02) e com (ZM09) destilação azeotrópica.

Na mesma figura é mostrada a curva de retração de uma amostra preparada com destilação azeotrópica (ZM09). Neste caso, a retração também inicia-se em ~ 750 °C. Entretanto, a retração cessa em temperatura pouco inferior à da amostra preparada sem destilação. Também a retração total do compacto é inferior para a amostra preparada com destilação. Além disso, a curva mostra que a etapa de destilação favorece a eliminação de resíduos que causam uma pequena expansão em baixas temperaturas. Estes resultados sugerem que algumas modificações nesta etapa poderiam ser feitas com o objetivo de eliminar os aglomerados sólidos remanescentes que retardam a densificação do compacto, diminuindo a taxa de retração.

O término da retração em ~1280 °C mostra que teria sido possível obter a densificação do compacto em temperatura bem inferior à que foi utilizada neste trabalho. Entretanto, pelo diagrama de fases deste sistema, não teria sido estabilizada a fase cúbica. Para que isto aconteça é necessário uma temperatura de sinterização de, no mínimo, 1420 °C. Este compromisso entre temperatura mínima para estabilização de fase e densificação mostra que os resultados obtidos são bastante satisfatórios.

A figura 4 mostra o perfil de difração de raios X de uma amostra sinterizada.

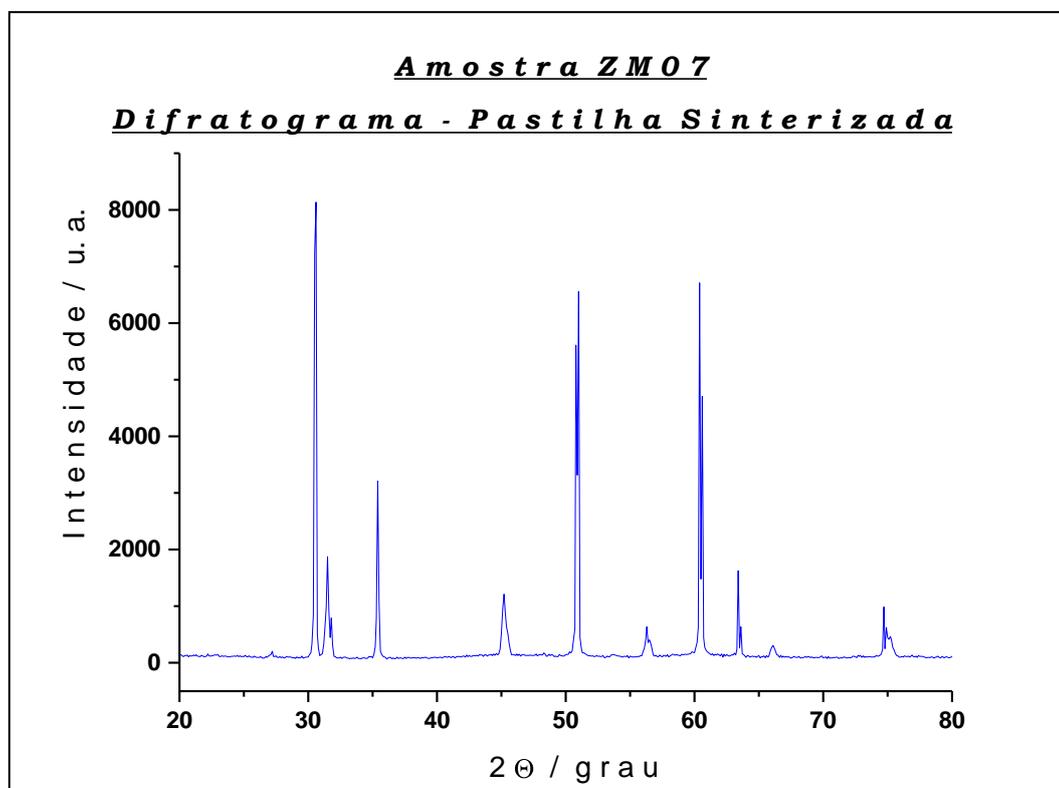


Figura 4: Difratograma de raios X de uma amostra sinterizada.

O difratograma exibe os picos de difração característicos para esta composição.

Na tabela II são mostrados valores de densidade aparente do compacto (d_{verde}) e da cerâmica sinterizada (d_h), além da porosidade residual.

Tabela II: Valores de densidade aparente e porosidade.

Amostra	d_{verde} (g.cm^{-3})	d_h (g.cm^{-3})	Porosidade (%)
ZM02	2,14	5,47	4,50
ZM07	2,27	5,55	-
ZM08	2,50	5,61	0,40
ZM09	2,51	5,65	-

A amostra preparada sem a etapa de lavagem com isopropanol (ZM02) apresenta elevada porosidade. Isto demonstra a efetividade do meio de lavagem na eliminação da porosidade. Também a destilação azeotrópica exerce influência na densificação, como pode ser visto comparando os valores de densidade verde e sinterizada das amostras ZM07 (sem destilação) e ZM08, ZM09 (com destilação).

Os diagramas de impedância das cerâmicas sinterizadas apresentam um semicírculo em altas frequências muito bem definido. Observa-se também, um semicírculo em baixas frequências porém, o diâmetro deste é muito pequeno, o que torna inviável a sua análise.

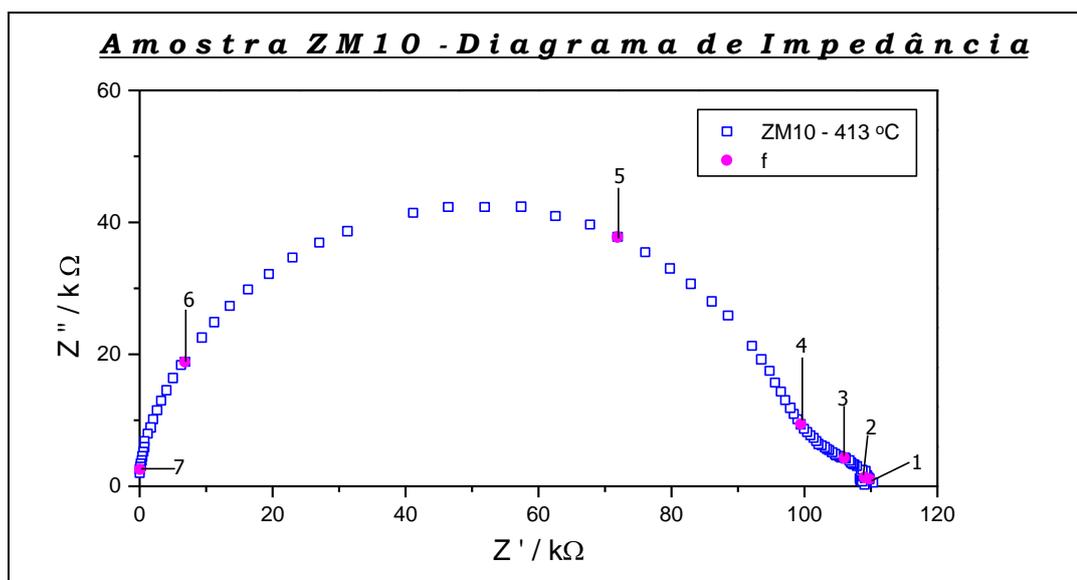


Figura 5: Diagrama de impedância de uma amostra sinterizada.

Isto permite afirmar que o bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão é desprezível. Este resultado independe da amostra ter sido submetida à etapa de destilação azeotrópica pois está relacionado com a pureza da cerâmica, mostrando que a técnica de síntese por coprecipitação permite obter pós cerâmicos relativamente puros. Um diagrama típico é mostrado na figura 5 para a amostra ZM10 na temperatura de medida de 413 °C. Os números posicionados acima dos pontos experimentais referem-se ao logaritmo decimal da frequência de relaxação. Neste diagrama, a interseção no eixo real fornece a resistência. A frequência de relaxação

característica é aquela obtida no ponto de máximo do semicírculo. A partir desta é calculada a capacitância. A análise destes diagramas para todas as temperaturas de medida permite construir o gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica. Como resultado é obtida a energia de ativação para o processo de condução. No caso, o valor obtido é ~1,3 eV que está de acordo com aquele obtido anteriormente para cerâmicas com a mesma composição mas preparadas por mistura de pós ⁽⁴⁾.

Para a amostra ZM10 (Figura 5) foi estimada a condutividade elétrica a 1000 °C. O valor obtido é igual a 0,229 S. cm⁻¹. Valores obtidos anteriormente são: 0,072 S.cm⁻¹ (12% mol MgO ⁽¹¹⁾) e 0,098 S.cm⁻¹ (13,7% mol MgO ⁽⁴⁾). Esta estimativa é feita assumindo que o bloqueio exercido pelos contornos de grão é desprezível em temperaturas acima de ~ 800 °C. Portanto, a resistividade (ou condutividade) depende somente da resposta dos grãos. Isto faz supor que pós com distribuição bastante homogênea do estabilizante foram obtidos com a otimização da técnica de síntese.

CONCLUSÕES

A introdução da etapa de destilação azeotrópica permite obter uma maior densificação aliada a uma menor retração do compacto.

A elevada pureza da cerâmica sinterizada preparada pela técnica da coprecipitação torna desprezível o bloqueio exercido aos portadores de carga pelos contornos de grão.

O valor para a condutividade estimado a 1000 °C é superior aos valores obtidos anteriormente.

AGRADECIMENTOS

À CNEN, FAPESP, CNPq e PRONEX.

REFERÊNCIAS

1. H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, J. Mater. Sci. 30 (1995) 5508.
2. H. Shan, Z. Zhang, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 713.
3. M Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, in Adv. Ceram. Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I, Ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981, pp. 310-36.

4. E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 51.
5. E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 453.
6. C. F. Grain, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 228.
7. P. Duran, J. M. Rodriguez, P. Recio, J. Mater. Sci. 26 (1991) 467.
8. E. N. S. Muccillo, Cerâmica 42 (1996) 519.
9. D. M. Ávila, E. N. S. Muccillo, J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997) 685.
10. P. Dúran, M. Villegas, J. F. Fernández, F. Capel, C. Moure, Mater. Sci. Eng. A232 (1997) 168.
11. I. Ábrahám, G. Gritzner, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 71.

PROCESSING AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA-MAGNESIA WITH NANOMETRIC PARTICLES

ABSTRACT

Zircônia-13% mol magnesia solid solutions with nanometric particles have been prepared by a chemical route. The main purpose of this work is the optimization of the ceramic processing in order to optimize the electrical and microstructural properties. Several techniques have been used for powder and sintered pellets characterizations. The main results show that meaningful improvement in the densification of the ceramics has been achieved by reduction of the residual porosity. A negligible intergranular component of the electrical resistivity is detected by impedance spectroscopy. This result shows that these sintered ceramics have a high degree of purity and consequently there is no blocking of charge carriers at the grain boundaries.

Keywords: impedance spectroscopy, zirconia, processing.